# التآكل

د.زهير فواخرجي

## التآكل:

هو عملية تخريب تحدث على سطح المعادن نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية أكسدة-إرجاع مما يشكل خلايا كهركيميائية تكون فيها القوة المحركة الكهربائية أكبر من الصفر.

$$E^{\theta} > 0 \Longrightarrow G^{\theta} < 0$$

وتتطلب: معدن وماء وأكسجين.

فمثلا: عملية تآكل الحديد تسمى صدأ

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$$

---

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$\mathrm{Fe(OH)_2} \xrightarrow{H_2O+O_2} Fe_2O_3.nH_2O$$

إن أهم ما يميز هذه الطبقة أنها لا تلتصق بسطح المعدن وأنها نفوذة لذلك تستمر عمليات الأكسدة والإرجاع إلى عمق المعدن فلا تنتهي إلا بتخريب المعدن.

أما في حالة الألمينيوم AL يتحول إلى $Al_2O_3$ فيتشكل أوكسيد يلتصق تماماً على سطح المعدن وهو غير نفوذ لذلك تتوقف عملية الأكسدة مباشرة.

**علل: رغم أن الكمون التأكسدي للألمينيوم أكبر من الحديد إلا أن أكسدة الألمينيوم تتوقف مباشرة؟**

بسبب تشكل طبقة غير نفوذة تلتصق على سطح الألمينيوم مما يؤدي إلى توقف عملية الأكسدة

ولكي نحمي الحديد أو أي معدن يحدث عليه عملية تخريب يوجد عدة طرق منها :

وصل هذا المعدن بمعدن أكثر قدرة على التأكسد

مثال: خزان حديد يوصل بقطعة مغنزيوم فيتخرب المغنزيوم

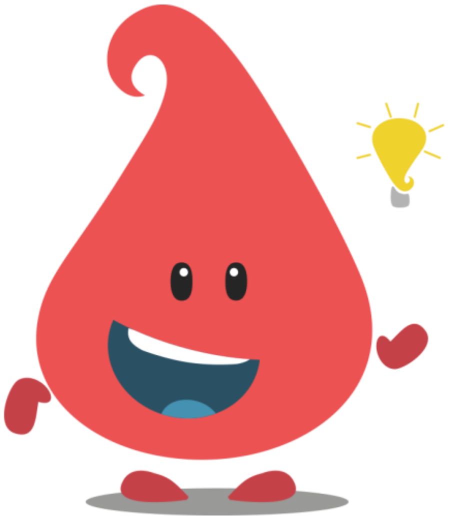
إن تشكل الخلايا الكهركيميائية تتطلب:

١) تفاعلات مصعدية مثل أكسدة المعادن.

٢) عمليات مهبطية (إرجاع).

أمثلة:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$
$$2H_2O + 2e^2 \rightarrow 2OH^- + H_2$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$



٣) وجود ناقل لا معدني وماء.

**مسألة:**

نشكل خلية من الحديد في محلوله والنحاس في محلوله إذا علمت أن كمون الإرجاع للنحاس يساوي 0.34+ وكمون الإرجاع للحديد يساوي 0.44− والمطلوب :

١) حدد المصعد والمهبط والقطبية ومثل الخلية

٢) أكتب التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي الحادث في الخلية

٣) احسب الكمون القياسي للخلية السابقة وبين أن التفاعل تلقائي

٤) احسب كمونها عندما يكون تركيز شورد الحديد $10^{-1}M$ وتركيز شوارد النحاس $10^{-3}M$

٥) احسب قيمة ثبت التوازن.

الحل: الأكسدة تحدث على نصف خلية الحديد وهي المصعد

والإرجاع يحدث على نصف خلية النحاس وهي المهبط

$$Fe|Fe^{2+}||Cu^{2+}|Cu$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

$$E^\theta = E^\theta_{Fe|Fe^{2+}} + E^\theta_{Cu^{2+}|Cu}$$

$$E^\theta = 0.44 + 0.34 = 0.78\, Volt > 0 \Rightarrow \Delta G^\theta < 0$$

$$E = E^\theta - \frac{0.0591}{2}.\mathrm{Log}\frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E = 0.78 - \frac{0.0591}{2}\mathrm{Log}\frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0.729\, Volt$$

$$LnK = \frac{ZFE^\theta}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times 0.78}{8.314 \times 298} = 60.761$$

$$K = e^{60.761} = 2.44 \times 10^{26}$$

**ملاحظة:**

عندما يسأل لأي مدى ستستمر التفاعلات في الخلية السابقة نقوم بحساب ثابت التوازن.

سؤال: هل يمكن لشاردة الحديد $Fe^{3+}$ أن تتحول إلى $Fe^{2+}$ و تؤكسد شاردة اليود $I^-$ متحولة إلى $I_2$؟

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

بما أن: $E^\theta > 0 \leftarrow \Delta G^\theta < 0$ التفاعل تلقائي

إذاً يمكن لشاردة الحديد $Fe^{3+}$ أن تتحول إلى $Fe^{2+}$ و تؤكسد شاردة اليود $I^-$ متحولة إلى $I_2$ .

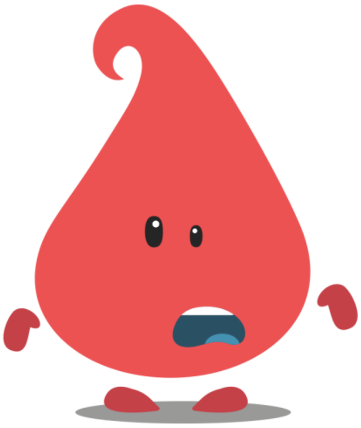
## مسألة:

١) احسب كمون الكترود الهيدروحين عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين $P_{H_2} = 0.5\ atm$ وتركيز شوارد الهيدروجين $[H^+] = 0.1M$

٢) احسب كمون الكترود الهيدروجين إذا كان الضغط 1atm و PH=2

٣) احسب PH الكترود الهيدروجين إذا كان تركيز شوارد الهيدروجين يساوي 1M وضغط غاز الهيدروجين $P_{H_2} = 1$

الحل:



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

$$E_H = E_H^\theta - \frac{0.0591}{2} Log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

-١

$$E_H = 0 - \frac{0.0591}{2} Log \frac{0.5}{0.1^2} = -0.05\ Volt$$

-٢

$$E_H = 0 - \frac{0.0591}{2} Log \frac{1}{[H^+]^2} = -(-2).\frac{0.0591}{2} Log\ [H^+]$$

$$= -0.0591(-Log[H^+]) = -0.0591\ PH = -0.0591 \times 2 = 0.118\ Volt$$

-٣

$$E_H = E_H^\theta - \frac{0.0591}{2} Log(\frac{1}{1^2})$$

$$E_H = 0 - 0 = 0\ Volt$$

**مسألة:**

عند مزج مول واحد من غاز الآرغون $Ar_{(g)}$ عند درجة حرارة $293K$ مع 2 مول من غاز الآزوت $N_2$ عند درجة حرارة $323k$ فإذا كانت ضغوط الغازات ثابتة قبل وبعد المزج احسب تغير الانتروبية المرافق للعملية السابقة علما أن: $C_{p,Ar} = 20.8\frac{J}{mol.k}$ و $C_{P,N_2} = 29.4\frac{J}{mol.k}$

**الحل:**

$$\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2}$$
$$= n_{Ar}.C_{p,Ar}.Ln\frac{T}{T_{Ar}} + n_{N_2}.C_{p,N_2}.Ln\frac{T}{T_{N_2}}$$

**إن كمية الحرارة التي فقدها الجسم الساخن تساوي كمية الحرارة لتي اكتسبها الجسم البارد**

$$n_{Ar}.C_{p.Ar}(T - T_{Ar}) = -n_{N_2}.C_{p,N_2}(T - T_{N^2})$$

**ومنه:** $T = 315\ k$

**نعوض:**

$$\Delta S = 1 \times 20.8 \times \ln\frac{315}{293} + 2 \times 29.4 \times ln\frac{315}{323} = 0.031\ J/K$$

**مسألة:**

**نبخر مول واحد من الماء عند الدرجة 100c والضغط 1atm**

١- احسب العمل W

٢- احسب كمية الحرارة Q

٣- احسب $\Delta u$

٤- احسب $\Delta s$

علما أن حرارة تبخر الماء $Q_v = 40.7\ Kj/mol$ و $R = 8.314\frac{J}{mol.k}$

**الحل:**

$$w = -p.\Delta v = -\Delta nRT = -1 \times 8.314 \times (100 + 273) = -3101.12\ j$$

$$\Delta H = Q = nQ_v = 1 \times 40700 = 40700\ j$$

$$\Delta H = \Delta u + p\Delta v$$

$$Q_v = \Delta u + w$$

$$\Delta u = Q - w$$

$$\Delta u = 40700 + 3101.12 = 43801.12\,J$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40700}{373} = 109.11\frac{J}{mol.k}$$

**مسألة:**

**نسخن مول واحد بخار الماء من الدرجة 100C إلى الدرجة 250C عند ضغط ثابت والمطلوب:**

**١- احسب العمل**

**٢- احسب $\Delta H$**

**٣- احسب $\Delta S$**

**الحل:**

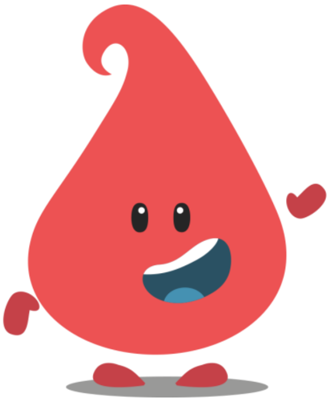
$$w = -nR\Delta T = -1 \times 8.314 \times (523 - 373) = -1247.1\,j$$

$$\Delta H = nC_p\Delta T$$

$$C_p = R + C_v = R + \frac{5}{2}R = \frac{7}{2}R$$

$$\Delta H = \frac{7}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{7}{2} \times 1 \times 8.314 \times (523 - 373) = 4364.85\,J$$

$$\Delta S = nC_p Ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times ln\frac{523}{373}$$

$$\Delta S = 9.835\,J/K$$